

AZ ÉLELMISZERSZÍNEZÉKEK SPEKTROFOTOMETRIÁS VIZSGÁLATÁNAK MÓDSZERE ÉS PROBLEMATIKÁJA

METHOD AND PROBLEM OF SPECTROPHOTOMETRIC ANALYSIS OF FOOD COLORS

VARGA László

SZTE SZÉF ÉLELMISZERIPARI MŰVELETEK ÉS KÖRNYEZETTECHNIKA TANSZÉK

ÖSSZEFOGLALÓ

Az optikailag elemezhető formában előállítható élelmiszeripari termékek, félkész termékek és nyersanyagok mennyiségi és minőségi vizsgálatára módot ad az optikai sugárzás abszorpciójára vonatkozó Lambert-Beer-féle törvény. Ezen munkánkban a fizikai módszer élelmiszeripari minőségvizsgálati lehetőségeiről, az általunk kidolgozott számítógépes spektrumanalízis eredményeiről, valamint a módszer alkalmazásának korlátaitairól kívánunk számot adni, különös tekintettel az édesipari színezékek vonatkozásában.

ABSTRACT

The Lambert-Beer law relating to the absorption of optical emission allows the quantitative and qualitative examination of food products, semi-finished products and raw materials whose production can be followed optically. This paper examines the possibilities of food engineering quality analyses with this physical method, the results of the locally developed computerized spectrum analysis, and the restrictions of the applicability of this method, with special emphasis on confectionery colouring substances.

BEVEZETÉS

Az élelmiszertudomány rohamos fejlődésével, ismereteink bővülésével, élelmiszereink minősítésének feladatköre egyre szélesedik. Az eddigiekben főleg a kalorikus tápanyagok meghatározására irányult a figyelem, most viszont előtérbe kerültek azoknak a kis mennyiségben jelen levő alkotórészeknek a vizsgálata is, amelyeknek bár mennyiségük csekély, de biológiai aktív anyagok lévén, az élő szervezetben jelenlétük nagy fontosságú.

A hosszadalmas és munkaigényes kémiai eljárások mellett szükség van az olyan fizikai módszerek kidolgozására, amelyekkel viszonylag gyorsan és egyszerűen lehet meghatározni az élelmiszerek minősítési paramétereit, biztosítani az előírt mikrobiológiai és tartósítási követelményeket. Ezek a szempontok irányították a figyelmet az élelmiszerszínezékekre és fűszerekre, amelyek vizsgálatában Tanszékünk több évtizedes tapasztalatokkal rendelkezik. Kidolgoztuk a személyi számítógéppel támogatott abszorpciós spektrumanalízis módszerét, amellyel elsődlegesen a por alakú termékek (pl. fűszerpaprika őrlmény) felületi színének és színezéktartalmának meghatározását [1];[2];[3], a nyers fűszerpaprika érettségi fokának objektív minősítését [4], a termékek fizikai és mikrobiológiai tulajdonságainak vizsgálatát [5];[6] végeztük el. Külön figyelmet fordítottunk a termékekbe bedolgozott élelmiszerszínezékek mennyiségi alakulása és a felületi színhatás közötti kapcsolat feltérképezésére is [7].

Az utóbbi években előtérbe került az élelmiszerszínezékek vizsgálata, mivel általánosan elfogadott azon irányzat, hogy az alapvető élelmiszereket nem célszerű színezni. A termékek ízét virtuálisan befolyásoló színhatás, valamint a fogyasztói konzervatizmus azonban megköveteli a megszokott színek kialakítását. Világméretű az a törekvés, hogy a mesterséges élelmiszerszínezékek felhasználását a minimumra csökkentsék. Az abszorpciós spektroszkópia bizonyos körülmények között elméleti alapjait képezheti egy olyan mérőrendszer kidolgozásának, amely lehetőséget ad a színezőanyagok kvantitatív és kvalitatív kimutatására. Jelen munkánkban, az édesiparban alkalmazott élelmiszerszínezékek spektrofotometriás vizsgálati módszerét, valamint a kidolgozott fizikai módszer alkalmazásának korlátjait szeretnénk közreadni.

ANYAG ÉS MÓDSZER

A spektrumanalízis alapja az optikai sugárzás abszorpciójára vonatkozó Lambert-Beer-féle törvény, amelynek értelmében, az olyan homogén közegben, amelyben a fény csak kevésbé szóródik, a gyakorlatilag monokromatikus és párhuzamos sugárnyaláb intenzitása a közegben megtett úttal (d) exponenciálisan csökken. A közeg mellső lapján belépő sugárzásteljesítmény és a közeg hátsó lapján kilépő gyengített sugárzásteljesítmény hányadosának tízes alapú logaritmusát extinkciónak (E), vagy optikai denzitásnak nevezzük. Abban az esetben, ha a fényelnyelés csupán egyetlen c moláris koncentrációjú egységes anyagösszetevőnek tulajdonítható, akkor az extinkció az alábbiak szerint alakul:

$$E(\lambda) = \varepsilon(\lambda) c d,$$

ahol $\varepsilon(\lambda)$ a moláris extinkciós-koefficiens. A fenti kifejezés hullámhossz függvényét nevezzük abszorpciós spektrumnak.

Több szerző bizonyította [8];[9], hogy adott feltételek mellett egy m komponensű keverékoldat egy-egy hullámhosszon mért extinkciója a részkomponensek ugyanazon hullámhosszon mért extinkcióiból összegzéssel állítható elő:

$$E(\lambda_i) = \sum_{k=1}^m \varepsilon_k(\lambda_i) c_k d.$$

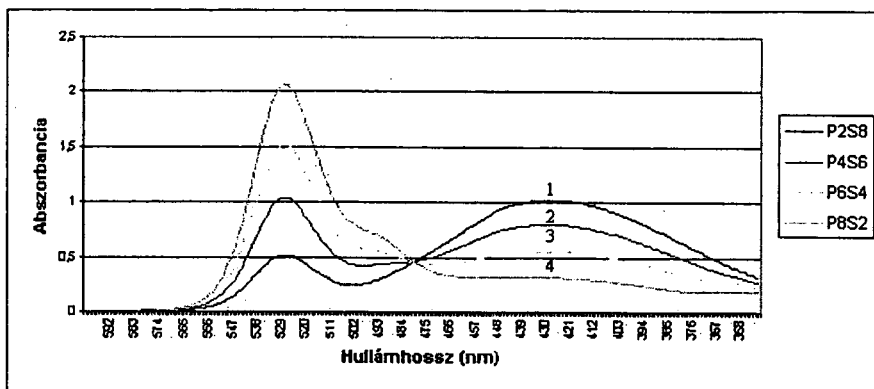
A fenti összefüggés alapján lehetőség van az m komponensű, ismert moláris extinkciós-koefficiensű de ismeretlen c koncentrációjú keverékoldat összetevőinek mennyiségi meghatározására, melyhez minimálisan egy m egyenletből álló, m különböző hullámhosszon történő méréssel előállított lineáris egyenletrendszer szükséges, feltéve, hogy az egyenletek egymástól lineárisan függetlenek. Az oldatok spektrumait az egyes hullámhosszakon fellépő relatív mérési hibák befolyásoló hatásának csökkentése érdekében a lehető legszélesebb tartományra terjesztettük ki ($i > m$).

Vizsgálataink során indigókarmin (kék), kinolinsárga (citromsárga) és neukokcin (piros) por alakú színezékek desztillált vizes oldatait ($30 \text{ mg} / 1000 \text{ cm}^3$) használtuk. A modelloldatok abszorpciós spektrumait UVIKON 930 típusú spektrofotométerrel regisztráltuk a 350-650 nm hullámhossztartományban 1 nm-ként. A spektrofotométer szöveges formátumban (ASCII kódban) floppyra mentett adatait a legkisebb négyzetek elvére alapuló matematikai módszerrel (IBM PC AT/STATGRAPHICS) dolgoztunk fel. A mérési és számítási eredményekből levont következtetések helyességének alátámasztására a matematikai statisztika módszereit alkalmaztuk. Az oldatok savanyítását citromsavval végeztük, míg a lúgos kémhatás beállításához 0,1n NaOH oldatot alkalmaztunk.

A továbbiakban az alkalmazás feltételeivel, valamint a „spektrummódosító” tényezők (pH-fok, színezék koncentráció, cukortartalom és tárolási idő) vizsgálatával foglalkozunk.

EREDMÉNYEK

Először modelloldatokon ellenőriztük a módszer alkalmazhatóságát, amikor is ismert keverési arányú színezékoldatokat analizáltunk. A vizsgálat eredményét az 1. ábra és az I. táblázat tartalmazza.

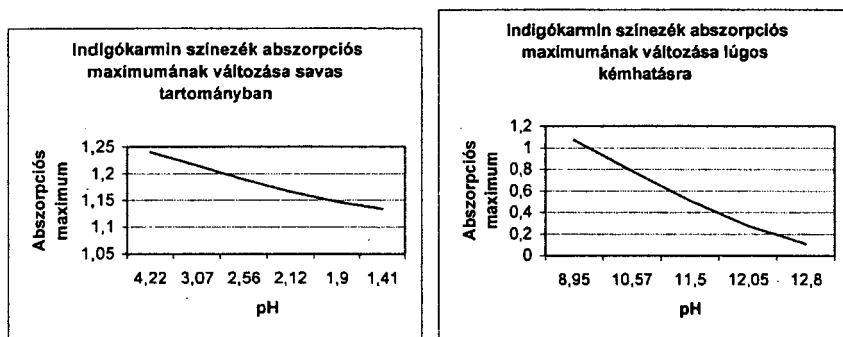


1. ábra Neukocin és kinolinsárga keverékoldatainak spektrumai

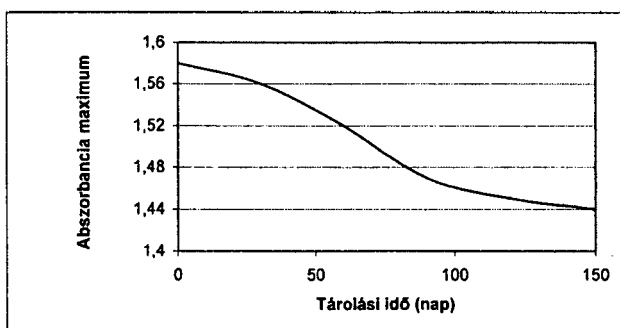
I. táblázat Neukocin és kinolinsárga keverékoldatok számítógépes kiértékelése

Bemért érték		Számított érték		% -os eltérés	
Neukocin (%)	Kinolinsárga (%)	Neukocin (%)	Kinolinsárga (%)	Neukocin (%)	Kinolinsárga (%)
20	80	19,27	80,73	-3,65	0,91
40	60	38,16	61,84	-4,60	3,00
60	40	58,46	41,54	-2,56	3,85
80	20	79,5	20,50	-0,63	2,50

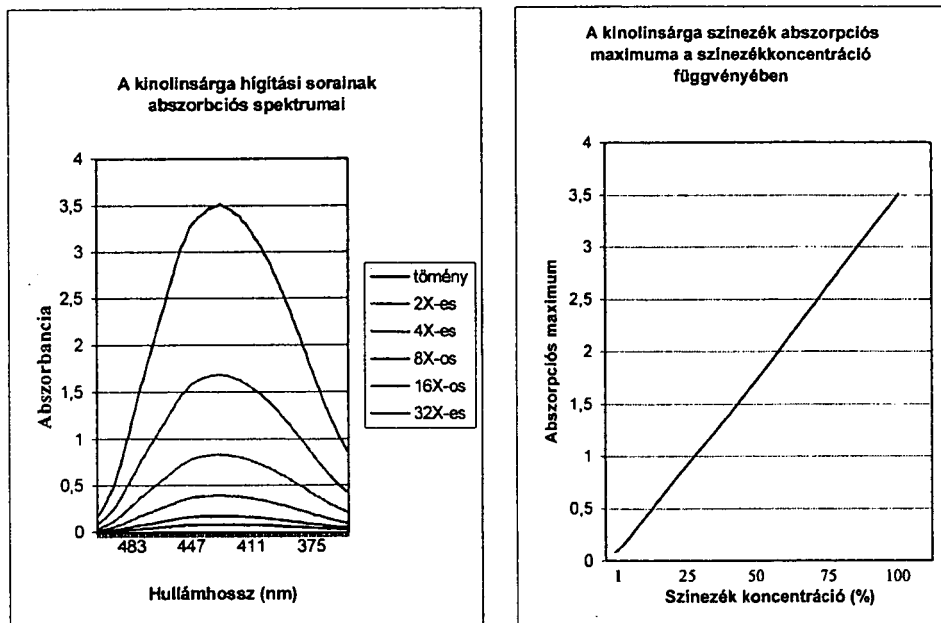
Ezt követően a pH-fok (2. ábra), a tárolási idő (3. ábra), a cukortartalom, valamint a színezékkoncentráció (4. ábra) spektrumbefolyásoló hatásait vizsgáltuk.



2. ábra Abszorbanciaváltozás a pH-fok függvényében



3. ábra A tárolási idő hatása az indigókarmín oldat abszorpciós maximumára



4. ábra Színezékkoncentráció hatása az abszorpciós spektrumra

EREDMÉNYEK ÉS ÉRTÉKEELÉS

Az általunk kidolgozott abszorpciós spektrumanalízis módszere alkalmassá tehető mindazon élelmiszeripari nyersanyagok, félkész- és késztermékek színezék tartalmának vizsgálatára, minőségi osztályba sorolására, amelyek optikailag elemezhető formában előállíthatók. A módszer alkalmazásának lehetőségeit korlátozza az a tény, hogy csak olyan anyagok vizsgálatára használható, amelyek az oldatkészítés során sem minőségi, sem mennyiségi változást nem szenvednek. Jelen munkánkban megvizsgáltuk az alkalmazás feltételeit nagymértékben befolyásoló tényezők hatásait. Megállapítottuk, hogy

- ☐ A modelloldatoknál a számítógépes eljárás alkalmazhatósága bizonyítást nyert. A mért és számított értékek százalékos eltérései 5%-os hibahatáron belül alakultak.
- ☐ A pH érték spektrummodosító hatását vizsgálva a 2. ábrát szemlélve látható, hogy mind savas, mind lúgos kémhatás esetén az abszorpciós maximumok csökkentek. Ennek oka részint a színezékek instabil voltában keresendő, mivel az oldatok szemmel is jól érzékelhetően megváltoztatták színüket. Igaz, ilyen extrém nagyságú pH értékek az élelmiszeriparban nem fordulnak elő.
- ☐ A színezékkoncentráció változtatásával a Bouguer-Lambert-Beer-törvény érvényességi határát vizsgáltuk, hisz a fent említett törvény csak híg oldatokra, monokromatikus sugárzás esetén és csak egyfajta energiaállapotban érvényes. A várakozásoknak megfelelően az abszorbania csúcsértéke lineárisa változott (4. ábra).
- ☐ A cukorkoncentráció hatásának vizsgálatakor megállapítottuk, hogy a cukortartalom változása csak enyhe mértékben befolyásolta a spektrumok alakját. Szignifikáns változás nem volt kimutatható az abszorpciós maximumok értékeinél, vagyis a cukortartalom nem volt befolyásoló tényező a vizsgált 0-5%-os koncentráció tartományban.

☐ Az oldat formájában, fénytől elzárva tárolt színezék a tárolási idő függvényében a 3. ábra szerint változott, míg por formájában gyakorlatilag változatlan maradt.

A továbbiakban újabb spektrummodosító hatások elemzését, valamint az alkalmazott színezék mennyisége és a vizuális színhatás közötti kapcsolat tisztázását tűztük ki célul.

ÖSSZEFOGLALÁS

Vizsgálatainkhoz indigókarmin (kék), kinolinsárga (citromsárga) és neukokcin (piros) por alakú színezékek desztillált vizes oldatait ($30 \text{ mg} / 1000 \text{ cm}^3$) használtuk, melyek abszorpciós spektrumait UVIKON 930 típusú spektrofotométerrel regisztráltuk a 350-650 nm hullámhossztartományban 1 nm -ként. A spektrofotométer szöveges formátumban (ASCII kódban) floppyra mentett adatait a legkisebb négyzetek elvére alapuló matematikai módszerrel (IBM PC AT/STATGRAPHICS) dolgoztunk fel. Az oldatok savanyítását citromsavval végeztük, míg a lúgos kémhatás beállításához $0,1 \text{ n NaOH}$ oldatot alkalmaztunk.

Az általunk kidolgozott abszorpciós spektrumanalízis módszerének alkalmazását nagymértékben korlátozza az a tény, hogy csak olyan anyagok vizsgálatára használható, amelyek az oldatkészítés során sem minőségi, sem mennyiségi változást nem szenvednek. Jelen munkánkban megvizsgáltuk az alkalmazás feltételeit nagymértékben befolyásoló tényezők, nevezetesen a pH-fok, a színezék koncentráció, a cukortartalom és a tárolási idő hatásait. A modelloldatoknál a számítógépes eljárás alkalmazhatósága bizonyítást nyert. A pH érték spektrummodosító hatását vizsgálva mind savas, mind lúgos kémhatás esetén az abszorpciós maximumok csökkentek. Igaz, az alkalmazott extrém nagyságú pH értékek az élelmiszeriparban nem fordulnak elő. A színezékkoncentráció változása a Bouguer-Lambert-Beer-törvény szerint alakult, a várakozásoknak megfelelően az abszorbancia csúcsértéke lineárisan változott. A cukorkoncentráció hatásának vizsgálatakor megállapítottuk, hogy a cukortartalom változása csak enyhe mértékben befolyásolta a spektrumok alakját, szignifikáns eltérés nem volt kimutatható az abszorpciós maximumokban. Az oldat formájában, fénytől elzárva tárolt színezékek veszítettek színező képességükből, míg por formájában gyakorlatilag változatlanok maradtak.

IRODALOMJEGYZÉK

1. VARGA L. (1983): Számítógépes spektrumanalízis a fűszerpaprika örlemény színezéktartalmának meghatározására. Élelmiszeripari Főiskola Tudományos Közlemények, 11, pp. 97-105.
2. VARGA L.-FEKETE M.-KOZMA L. (1984): Quantitative determination by computerized spectrum analysis of the pigment components in ground paprika. Acta Alimentaria, 16, pp. 295-302.
3. VARGA L.-PÉCSVÁRADI A.-HEVES CS. (1996): Abszorpciós spektrumok analízisének élelmiszeripari alkalmazhatósága. KÉE ÉFK Tudományos Közlemények, 19, pp. 121-126.
4. VARGA L. (1987): A fűszerpaprika bőr abszorpciós spektruma és az érettségi fok kapcsolata KÉE ÉFK Tudományos Közlemények, 14, pp. 29-35.
5. VARGA L.-FEKETE M.-SIROKMÁN K. (1990): A gamma sugarak hatása a fűszerpaprika örlemény fizikai és mikrobiológiai tulajdonságaira. KÉE ÉFK Tudományos Közlemények, 16, pp. 112-121.

6. KISPÉTER J.-BAJÚSZ-KABÓK K.-FEKETE M.-SZABÓ G.-FODOR E.-PÁLI T. (2003): Changes induced in spice paprika powder by treatment with ionizing radiation and saturated steam. *Rad. Phys. And Chem.*, 68, pp. 893-900.
7. VARGA L. (1994): Élelmiszerszínezékek kimutatása spektrofotometriásan. *KÉE ÉFK Tudományos Közlemények*, 17, pp. 142-147.
8. HAMPEL B. (1962): Absorptions-spektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Spektralereich. F. Vieweg et Sohn, Braunschweig, 82-91.
9. JOSLIN M. A. (1970): *Methods in food analysis. Colorometry and spectrophotometry.* Academic Press, New York and London, pp. 283-317.